

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-271668
 (43)Date of publication of application : 27.09.1994

(51)Int.CI. C08G 73/00
 H01M 4/60

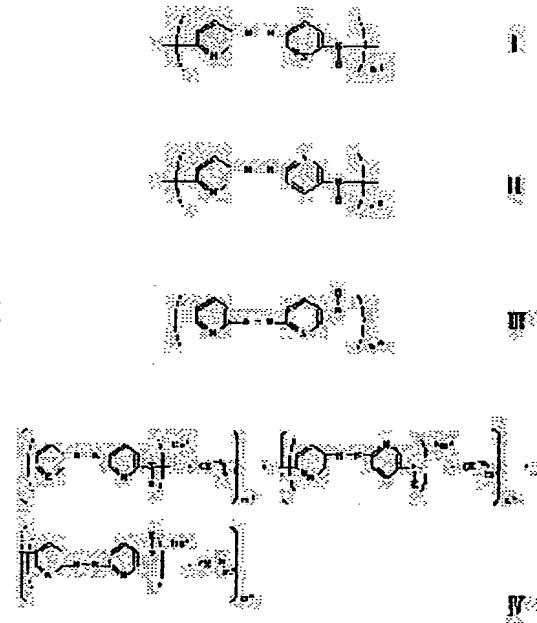
(21)Application number : 05-100017 (71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD
 (22)Date of filing : 19.03.1993 (72)Inventor : YOKOMICHI TAISUKE
 TADA SHINICHI
 SEKI KENJI

(54) ANION-DOPED P-TYPE POLYAMINOAZOPYRIDINE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject lightweight, electrochemically active polymer excellent in stability and electrical conductivity, useful for secondary batteries, etc., by oxidation of a specific polyaminoazopyridine.

CONSTITUTION: The objective polymer of formula IV (m1–m3 are each 0–2, but are not simultaneously zero; a is 1–3; X–a is anion) can be obtained by oxidation of a polyaminoazopyridine made up of at least one kind of recurring unit among those of respective formulas I, II and III (n1–n3 are each 0–10000; (n1+n2+n3) is 5–10000) using an oxidizing agent such as sodium perborate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271668

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl.
C 0 8 C 73/00
H 0 1 M 4/60

識別記号 NTB
府内整理番号 9285-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-100017

(22)出願日 平成5年(1993)3月19日

(71)出願人 000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(72)発明者 横道 泰典
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者 多田 進一
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者 関 建司
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内
(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54)【発明の名称】 陰イオンをドーピングしたP型ポリアミノアゾビリジンおよびその製造方法

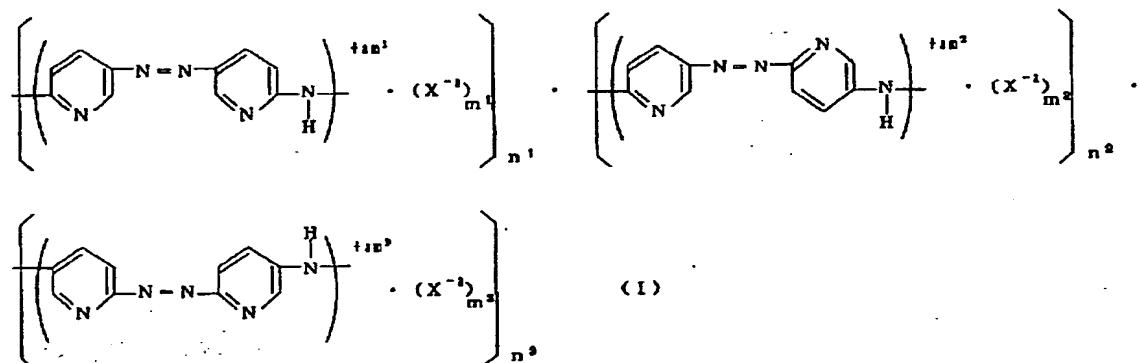
(57)【要約】

【目的】 主鎮にアゾ基を有しており、安定性および導電性に優れた新規なP型の導電性高分子を提供することを目的とする。

【構成】 下記一般式(I) (但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0~10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5~10*

*000である。; m^1 、 m^2 および m^3 は0~2であるが、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。; aは1、2または3である; X^{-a} は陰イオンを示す)で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジン。

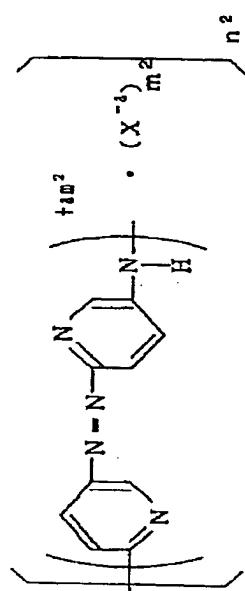
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

[化 1]



* (但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0～10000の整数を示すが、 m^1 、 m^2 および m^3 の合計は、5～10000である。; m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。; a は1、2または3である; X^- は陰イオンを示す。) で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジン。

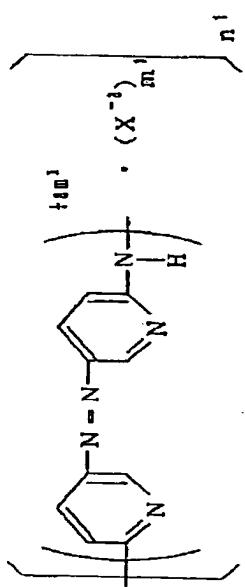
【請求項2】 一般式(1a)

【化2】

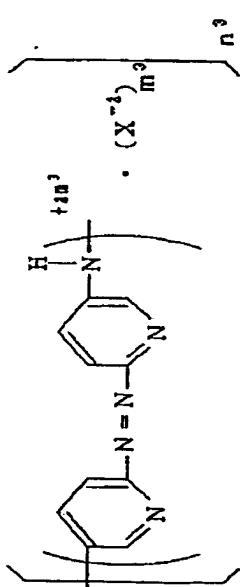
10



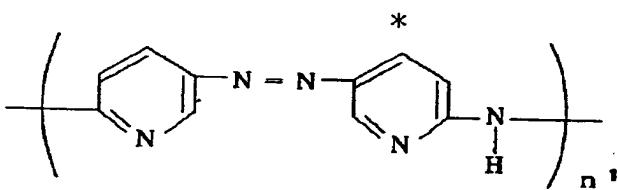
20



30

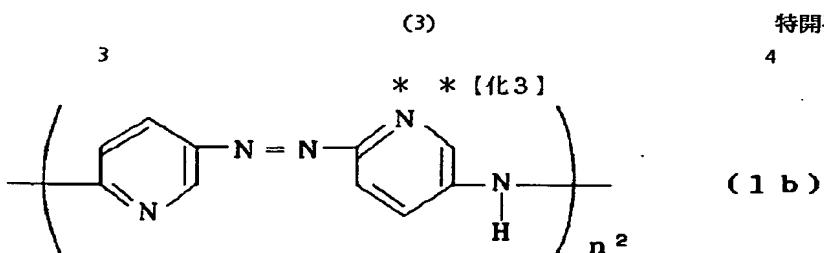


40

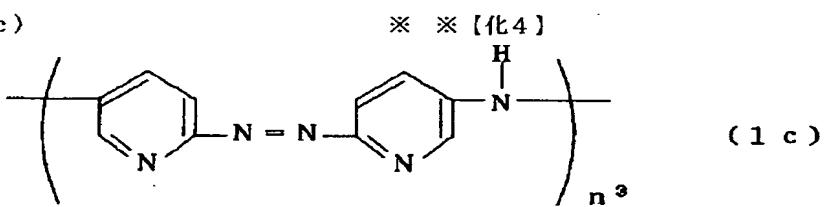


(1 a)

一般式 (1 b)

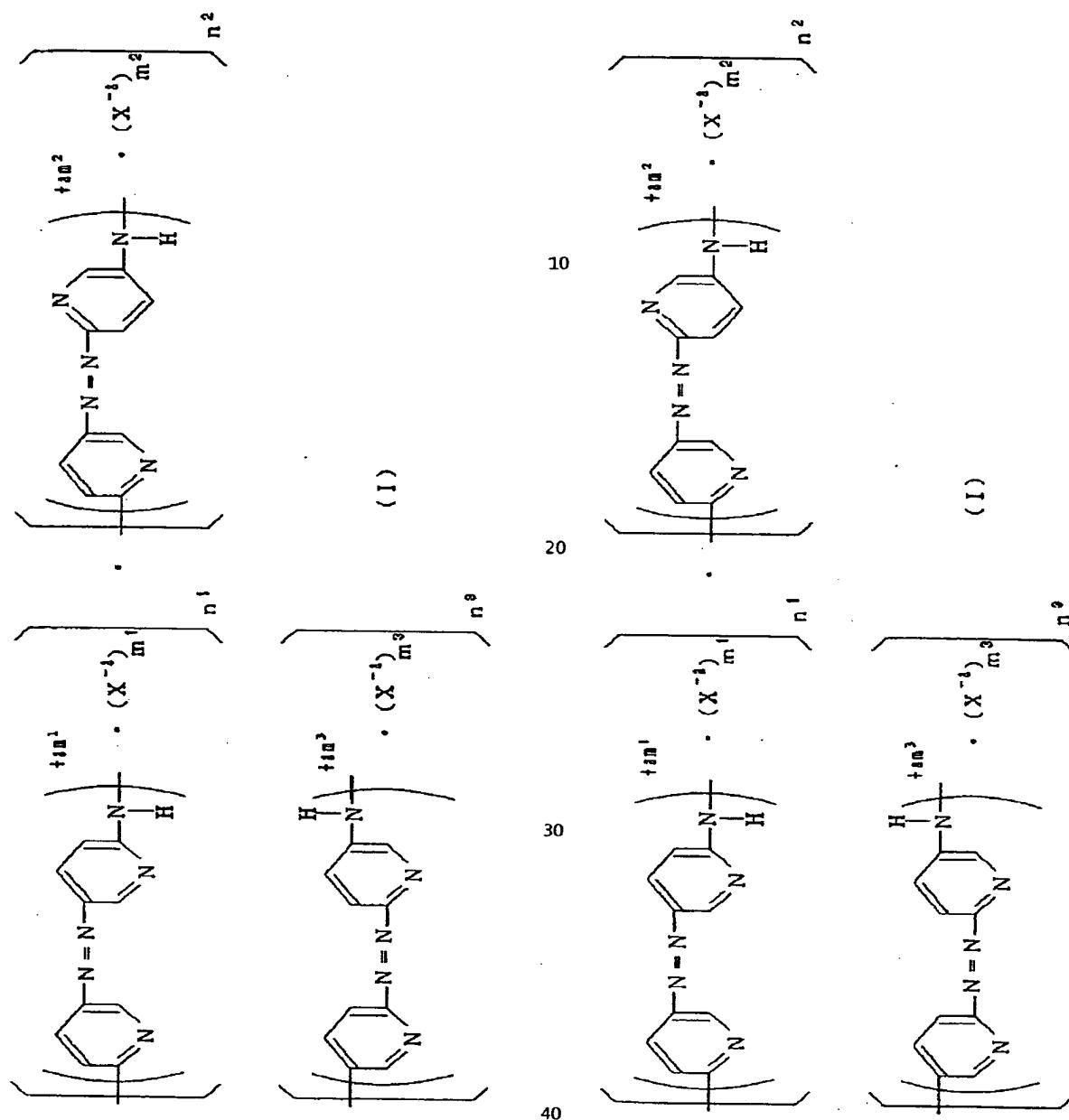


および一般式 (1 c)



で示される繰返し単位の少なくとも1種からなるポリアミノアゾビリジン（但し、上記式中、 n^1 、 n^2 および n^3 は0～10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5～10000である。）を酸化することを特徴とする一般式（I）

【化5】



(但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0～10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5～10000である。; m^1 、 m^2 および m^3 は0～2であるが、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。; a は1、2または3である; X^{-a} は陰イオンを示す。) で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンの製造方法。

【請求項3】 一般式(I)

【化6】

(但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0～10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5～10000である。; m^1 、 m^2 および m^3 は0～2であるが、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。; a は1、2または3である; X^{-a} は陰イオンを示す。) で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンを電極活性物質として用いることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なポリアミノアゾビリジン、その製造方法および該ポリアミノアゾビリジンを用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】近年、エレクトロニクス機器の小型化が進み、これに伴って、軽量で優れた特性を示す電池の開発が求められている。導電性高分子は、この様な電池の電極活物質として注目されており、これまでにポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなど多くの導電性高分子が開発されている。これらの高分子は、一般的に、単量体から電解酸化重合または化学酸化重合により合成されている。現在までのところ、導電性高分子材料の出発原料となる単量体は、ポリアニリン、ピロール、チオフェンおよびその誘導体がほとんどであるため、窒素原子が含まれるポリアニリン以外の高分子では、高分子主鎖の共役構造は炭素-炭素二重結合から構成されている。このような炭素-炭素二重結合からなる主鎖共役系に新たな構成成分としてアゾ基を導入することにより、安定性および導電性を向上させることができられており、その一具体例としてポリアゾフェニレンが合成されているが、炭素-炭素二重結合系材料に優る性能を発揮するには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、主鎖にアゾ基を有しており、安定性および導電性に優れた新規なP型の導電性高分子を提供することを目的とする。

【0004】本発明は、さらにこの様な新規な導電性高分子を用いた、軽量で優れた特性を発揮する電池を提供することをも目的とする。

【0005】

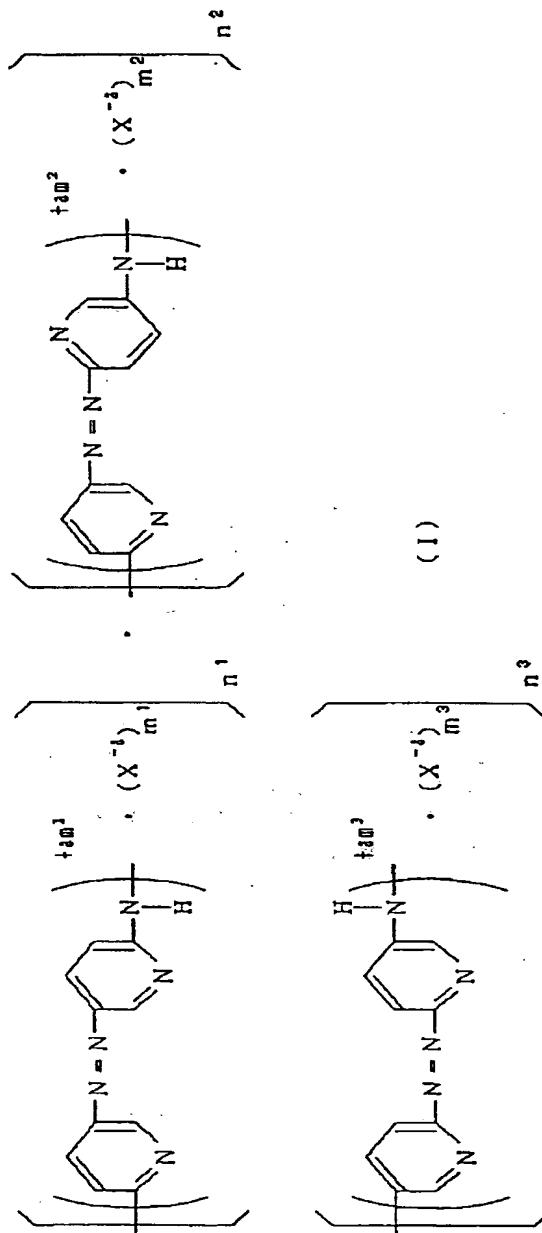
【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、新規な構造のポリアミノアゾビリジンの合成に成功し、これがP型の導電性高分子であって、二次電池の正極活物質として有用であることを見出した。

【0006】即ち、本発明は、下記の発明を提供するものである：

1. 一般式 (I)

【0007】

【化7】



(但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0~10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5~10000である。: m^1 、 m^2 および m^3 は0~2であるが、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。: aは1、2または3である; X^- は陰イオンを示す。) で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジン。

2. 一般式 (Ia)

50 【0008】

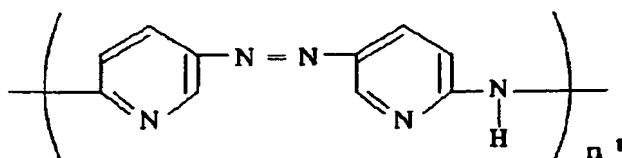
(6)

9

特開平6-271668

10

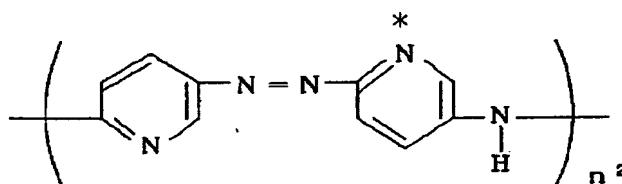
【化8】



(1a)

一般式(1b)

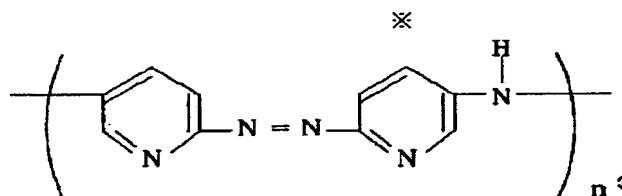
【0009】



(1b)

および一般式(1c)

【0010】



※【化10】

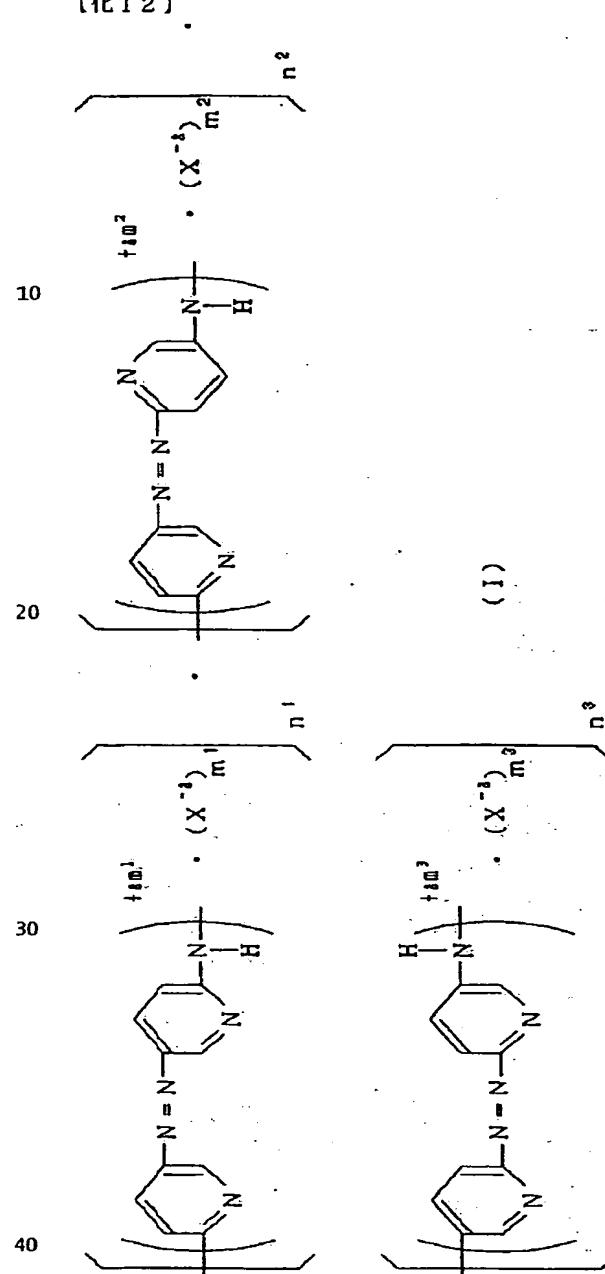
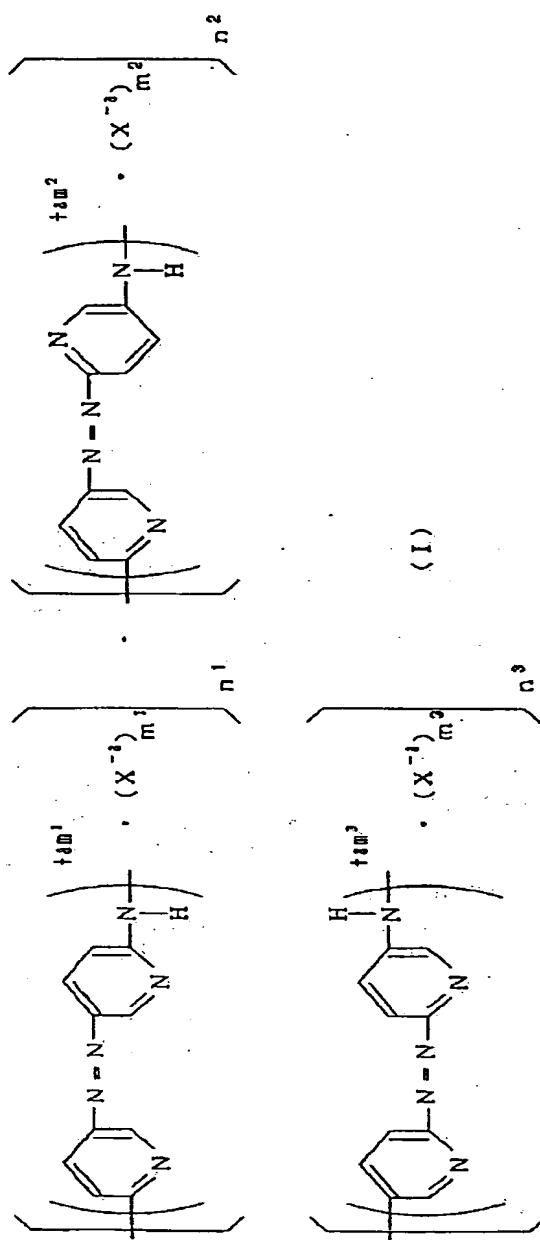
※

(1c)

で示される繰返し単位の少なくとも1種からなるポリアミノアゾビリジン(但し、上記式中、 n^1 、 n^2 および n^3 は0~10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5~10000である。)を酸化することを特徴とする一般式(1)

【0011】

【化11】



(但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0~10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5~10000である。: m^1 、 m^2 および m^3 は0~2であるが、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。: aは1、2または3である: X^- は陰イオンを示す。) で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンの製造方法。

3. 一般式 (1)

【0012】

(但し、式中の繰返し単位において、 n^1 、 n^2 および n^3 は0~10000の整数を示すが、 n^1 、 n^2 および n^3 の合計は、5~10000である。: m^1 、 m^2 および m^3 は0~2であるが、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。: aは1、2または3である: X^- は陰イオンを示す。) で示される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンを電極活性物質として用いることを特徴とする二次電池。

【0013】一般式(I)で表される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンにおいて、 n^1 、 n^2 および n^3 の値は、それぞれ0～10000の範囲の整数であり、且つこれらの合計は5～10000である。また、 n^1 、 n^2 および n^3 の値は、それぞれ10～100の範囲の整数であり、さらにこれらの合計が100を超えないことがより好ましい。また、一般式(I)で表される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンにおいて、 m^1 、 m^2 および m^3 の値は通常0～2の範囲にあり(但し、 m^1 、 m^2 および m^3 が同時に0であることはない。)、さらに全ての繰返し単位中の m^1 、 m^2 および m^3 の合計が0.01～1の範囲にあることがより好ましい。aの値は1～3の整数であり、1であることがより好ましい。

【0014】陰イオンをドーピングした一般式(I)で表される本発明のポリアミノアゾビリジンにおいて、 X^- で示される陰イオンとしては、過塩素酸イオン、テトラフルオロほう酸イオン、フッ化砒素酸イオン、硫酸イオン、塩化鉄イオンなどの無機イオン；p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなどの有機酸イオン；フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなどのハロゲンイオンなどが例示される。

【0015】一般式(I)で表されるポリアミノアゾビリジンを製造するための原料となる(1a)、(1b)および(1c)で示される繰返し単位の少なくとも1種からなるポリアミノアゾビリジンにおいて、 n^1 、 n^2 および n^3 の値は、それぞれ0～10000の範囲の整数であり、且つこれらの合計は5～10000である。また、 n^1 、 n^2 および n^3 の値は、それぞれ10～100の範囲の整数であり、さらにこれらの合計が100を超えないことがより好ましい。

【0016】一般式(1a)、(1b)および(1c)で示される繰返し単位の少なくとも1種からなるポリアミノアゾビリジンは、例えば、2,5-ジアミノビリジンまたはその塩酸塩を、酸化剤の存在下に化学酸化重合に供することにより得られる。具体的には、例えば、以下の方法によって得られる。

【0017】重合溶媒としては、2,5-ジアミノビリジンを溶解するものが使用され、具体的には、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、ビリジン、氷酢酸、蟻酸などが挙げられる。これらは、2種以上を混合して使用しても良い。これらの有機溶媒の中では、ジメチルスルホキシド、ビリジン、氷酢酸などがより好ましい。重合に際しては、2,5-ジアミノビリジン濃度を0.01～1モル/リットル程度、より好ましくは0.1～0.5モル/リットル程度とした溶液を使用する。

【0018】この化学酸化重合に際し、酸化剤としては、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムとホウ酸

との混合物などを使用する。過ホウ酸ナトリウムの使用量は、通常2,5-ジアミノビリジンの2～10倍程度(モル比)、より好ましくは2～5倍程度である。ホウ酸を併用する場合には、過ホウ酸ナトリウムの0.5～2倍程度(モル比)、より好ましくは0.5～1倍程度の割合で使用する。

【0019】重合反応は、特に限定されるものではないが、通常温度20～80°C程度で0.5～16時間程度、より好ましくは45～65°C程度で2～6時間程度の条件下に行なう。

【0020】上記の反応により、一般式(1a)乃至(1c)の少なくとも1種により構成されるポリアミノアゾビリジンが黒色の粉末として得られ、これは、必要に応じ溶媒洗浄により精製される。

【0021】一般式(I)で表される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンは、例えば、上記の様にして得られた一般式(1a)乃至(1c)の少なくとも1種により構成されるポリアミノアゾビリジン粉末をペレット状に成形し、リード線を取付けて、電極を作製した後、この電極を支持電解質としての陰イオン源を含む溶液中で電解酸化することにより、得られる。

【0022】支持電解質としての陰イオン源としては、前述のイオンに対応する過塩素酸およびその塩、テトラフルオロほう酸およびその塩、フッ化砒素酸およびその塩、硫酸およびその塩、塩化鉄；p-トルエンスルホン酸およびその塩、トリフルオロメタンスルホン酸およびその塩などの有機酸およびその塩；フッ素化合物、塩素化合物、臭素化合物、ヨウ素化合物などのハロゲン化合物などが例示される。

【0023】このドーピングのための電解酸化処理を使用する溶媒は、陰イオン源としての支持電解質をよく溶解するものが好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソブロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルエチレングリコールなどのエーテル類；プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類；ニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物；その他アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、水などが挙げられる。これらの溶媒の中では、アセトニトリル、プロピレンカーボネートおよびテトラヒドロフランがより好ましい。溶媒中の支持電解質の濃度は、通常0.01～1モル/リットル程度であり、より好ましくは0.05～0.5モル/リットル程度である。

【0024】陰イオンのドーピングのための電解酸化は、定電流法、定電位法、電位走査法などのいずれの方法により行なっても良い。例えば、定電流法の場合の電流密度は、0.01～10mA/cm²程度であり、より好ましくは0.1～1mA/cm²程度である。また、定電位法の場合の電位は、通常0.1～1V程度、

より好ましくは0.5~0.8V程度(v.s. Ag/Ag⁺)である。

【0025】一般式(I)で表される陰イオンをドーピングした本発明のポリアミノアゾビリジンは、一般式(1a)、(1b)および(1c)で示される繰返し単位の少なくとも1種により構成されるポリアミノアゾビリジン粉末を、硫酸又は塩酸溶液に浸漬或いはヨウ素の蒸気にさらすことによる化学的酸化によって得ることができる。具体的には、例えば、以下の方法によって得られる。硫酸又は塩酸溶液に浸漬する場合、約10~20%の硫酸又は塩酸溶液に、ポリアミノアゾビリジン粉末を約0.05~1mol/Lの割合で、約1~5時間浸漬する。ヨウ素の蒸気にさらす場合、室温で0.5~2時間ポリアミノアゾビリジン粉末をさらす。その場合、あらかじめポリアミノアゾビリジン粉末を減圧乾燥し、真空中にヨウ素の蒸気を送り込むのが良い。

【0026】逆に、一般式(1a)、(1b)および(1c)で示される繰返し単位の少なくとも1種により構成されるポリアミノアゾビリジンは、一般式(I)で表される陰イオンをドーピングしたポリアミノアゾビリジンを電解還元することによって、得られる。この還元反応は、例えば、0.1~1mA/cm²程度の定電流下に作用極がAg/AgClに対して-1~-0.5V程度を示すまで還元することにより、行なわれる。

【0027】本発明のポリアミノアゾビリジンを正極活性物質として使用する電池としては、各種の二次電池などが挙げられる。この様な電池における負極活性物質、電解液などのその他の構成材料は、公知の電池における構成材料と同様で良い。高分子二次電池における負極活性物質としては、ポリアセチレン、ポリバラフェニレン、ポリビリジン、炭素材などの導電性高分子が挙げられる。リチウム二次電池における負極活性物質としては、Li或いはLiとAl、Mg、Pb、Si、Ga、Inなどの合金が挙げられる。また、電解液としては、公知の電解質を有機溶媒に溶解した溶液が使用される。電解質としては、金属の陽イオン、有機カチオンなどの陽イオンおよび陰イオンとの塩などが挙げられる。陽イオンとしては、4級アンモニウムイオンなどが挙げられる。また、陰イオンとしては、BF₄⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、As₃⁻、CF₃SO₃⁻、I⁻、Br⁻、C¹⁻、F⁻などがある。このような電解質の具体例としては、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヨウ化リチウム、臭化リチウムなどが例示される。

【0028】電解質を溶解する有機溶媒としては、高導

電率で非プロトン性のものが好ましく、ニトリル類、カーボネート類、エーテル類、ニトロ化合物類、アミド類、含硫黄化合物類、塩素化炭素化合物類、ケトン類、エステル類などを使用することができる。これらの有機溶媒は、2種以上を混合して使用しても良い。有機溶媒のより好ましい具体例としては、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,2-ジクロロエタン、マープチロラクトンなどが例示される。

【0029】また、電解質としては、無機および有機の固体電解質を使用することもできる。無機固体電解質としては、AgCl、AgBr、AgI、LiIなどの金属ハロゲン化物、RbAg₄I₅、RbAg₄I₅Nなどが例示される。有機固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリラルアミドなどのポリマーマトリクスに先述の電解質を溶解させた複合体、或いはこれら複合体の架橋体などの高分子電解質が例示される。

【0030】

【発明の効果】本発明のポリアミノアゾビリジンは、電気化学的に活性であり且つ安定性が高いので、これを用いることにより軽量で優れた特性を示す二次電池を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

参考例1

30 搅拌装置、冷却管および温度計を備えた3つ口フラスコに2,5-ジアミノビリジン二塩酸塩0.58g、過ホウ酸ナトリウム四水和物1.41g、ホウ酸0.36gおよびジメチルスルホキシド6ccを加え、溶液を調製した後、搅拌下に55°Cで6時間反応させた。反応終了後、反応溶液を吸引濾過し、黒色の固体を得た。この固体を沸騰水で十分に洗浄し、さらにメタノールで洗浄した。生成物を100°Cで5時間減圧乾燥することにより、ポリアミノアゾビリジン0.12gを得た。

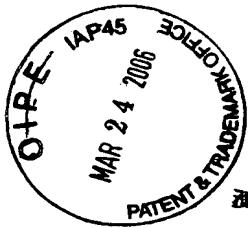
【0032】上記で得られた生成物のFT-IRデータを以下に示す。

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) : 3437, 3342, 1616, 1559, 1497, 1406, 1280, 1242, 1130, 1019, 958, 829, 773

得られた生成物の元素分析値を表1に示す。

【0033】

【表1】



17

(10)

特開平6-271668

18

	H	C	N	O
測定値 (%)	4. 73	54. 79	32. 03	8. 45
理論値 (%)	4. 37	54. 97	32. 06	8. 60

表1に示す元素分析値からは、炭素／窒素（モル比）= 2. 0（理論値2. 0）という結果が得られており、この生成物が目的物質であるアミノアゾビリジンを繰り返し単位とするポリマーであることが確認された。

【0034】上記の生成物は、水和物になっており、組成式は、下記の通りである。

【0035】

$(C_{1.0}H_{7.0}N_{0.48})_{n} \cdot (H_2O)_{0.54}$
なお、分析機器としては、以下のものを用いた。

【0036】IR: Nicolet 20SXC型
元素分析: PERKIN ELMER 2400
実施例1

上記参考例1で得られたポリアミノアゾビリジンを、導電助剤としてカーボン系電極材料（商品名グラホイル、ユニオンカーバイド社製）を用いて、ペレットを成形し、電極を作製した。

【0037】この電極を0. 1N塩酸溶液中に浸漬し、0. 7V (vs. Ag/Ag⁺) で定電位酸化することにより、 $X = C1^-$ である一般式 (I) で表される化合物を得た。

実施例2

実施例1と同様の方法によって電極を作製し、その電極を0. 1M p-トルエンスルホン酸を含むメタノール溶液中に浸漬し、0. 7V (vs. Ag/Ag⁺) で定電位酸化することにより、 $X = TsO^-$ である一般式 (I) で表される化合物を得た。

実施例3

実施例1と同様の方法によって電極を作製し、その電極を0. 1M LiClO₄ を含むアセトニトリル溶液中に浸漬し、0. 7V (vs. Ag/Ag⁺) で定電位酸化することにより、 $X = ClO_4^-$ である一般式 (I) で表される化合物を得た。

実施例4

実施例1と同様の方法によって電極を作製し、その電極を0. 1N 塩酸溶液中に浸漬し、-1~1V (vs. Ag/Ag⁺)、0. 1V/Sで電位を走査した結果、0. 5Vと0V及び-0. 5Vと0Vの2対のレドックスペークが観察され、二次電池の電極活物質への応用の可能性を確認した。